

TM-77809
(220-427)

424

UDC 621.438.018: 546.28: 62-404.9: 666.3.032+064.4

FILE COPY

CUSTOMER'S COPY
COMPLIES WITH COPYRIGHT LAW
CHEMICAL ABSTRACTS SERVICE

金属シリコン粉末の鋳込み成形と窒化

関 八千穂

Slip Casting and Nitridation of Silicon Powder

by Yachiho SEKI

ABSTRACT

Slip casting and reaction sintering of silicon powders were described. The cast slips of silicon tend to stick firmly to the plaster mold. In order to remove the cast ware from the mold successfully, the thin layer of soft soap was coated on the inside surface of the mold and then the porous membran of sodium alginate containing cellulose powders was coated. This double coating technique settled the sticking problem mentioned above.

The cast ware was nitrided in nitrogen flow or nitrogen containing 5% hydrogen at atmospheric pressure and the temperatures in the range of 1000 to 1420 °C.

シリコン粉末のスリップ鋳込みと反応焼結について述べた。シリコンの鋳込み用スリップは、あいにくセッコウ型に強く付着する傾向があった。鋳込み成形体を型からきれいにはなすためにカリセッケンの薄い層を型の内面にコーティングし、次いでセルローズ粉末を含有するアルギン酸ソーダのポーラスな膜を同様にコーティングした。この二重コーティングテクニックは上述した付着問題を解決した。

鋳込み成形体は大気圧力下の窒素で窒化した。窒化には水素を5%含有する窒素も用いた。

1 緒 言

省エネルギーの立場から、窒化ケイ素、炭化ケイ素、窒化アルミニウム等についての研究開発を国家が推進するに至ったのは、これらセラミックスをガスタービン等の高温が要求される熱機関の機械部品として使用すれば、熱効率の向上ができると考えられるからである。

この主旨のあとに多くの研究が行われており、窒化ケ

イ素に関する本研究もその一部をなすものである。窒化ケイ素焼結体を得る方法にはいろいろあるが、ここではシリコン粉末を鋳込み成形し、反応焼結する方法を採用した。

実験を進めて行く過程において、問題が発生したが、本報では鋳込み成形にまとをしばって記述した。

2 実験方法

2.1 原料、その他

シリコン粉末はアメリカ、セラック社製の純度99.5%，粒度は-325メッシュのもので、粒度分布を島津マイクロメリティック社製セシグラフ5000型で測定したところ、粒径が50μmをこすものはほとんどなく、12.8μm以下が50%，5μm以下が23%あった。

カリセッケン、セルローズ粉末、ポリアクリル酸ソーダ、アルギン酸ソーダは市販の一級品を用いた。またセッコウ型は、形状を指定し、奥村坩堝製造所に製作を依頼した。

Osaka Industrial Reinst, Osaka JP

2.2 鉄込み成形

2.2.1 スラリーのデザイン

歴史的には、粘土系スラリーがまず完成し、ついでアルミナ等の酸化物スラリー¹⁾や、非酸化物、金属スラリー²⁾に関する報告がなされるようになった。これらスラリーの分散媒液は特別の場合を除き水である。分散剤ないし懸濁剤としては、まず始めに水ガラス-炭酸ソーダ系が用いられ、ついで塩酸やテトラメチルアンモニウムハイドロオキサイド¹⁾が、また最近では水溶性高分子が使われるようになった^{3),4)}。

本研究では分散媒液として水を、分散剤ないし懸濁剤としてアルギン酸ソーダとポリアクリル酸ソーダの混合系を用いた。これら分散能を持つ水溶性高分子⁵⁾の使用は、鉄込み成形体粒子の密充填に効果があり、したがってグリーン強さの増大^{3),6)}が期待できる。

2.2.2 離型対策

シリコン粉末のスラリーを、前処理のないセッコウ型に流し込むと、シリコン粉末は強くセッコウ型に付着し、離型できない。シリコンに限らず、離型困難な原料は多く、したがって離型に関してはいろいろな方法が行われている³⁾が、注目すべきは“film technique”^{2),3)}であろう。この方法は希薄なアルギン酸ソーダ溶液をセッコウ型に流し込み、数分間後に排出し、その後、数分間放置することにより、セッコウ型内面にアルギン酸ソーダ半透膜を形成させ、鉄込み成形において、成形体とセッコウ型との付着を防止しようとするものである。

本実験では“film technique”的欠点を改良し、さらに新しい離型方法を考案し、離型、脱型において鉄込み成形体の破損率をほとんどゼロにすることに成功した⁷⁾。

2.3 窒化条件

鉄込み成形を終ったシリコン成形体は乾燥後窒化した。シリコンは窒化にあたり、体積変化が極めて小さいため^{8),10)}、昇温スピードを大きくできると考えがちであるが、窒化が発熱反応である⁸⁾こと、窒化を均一に行わせたいこと、窒化の初期における特異性^{10),11)}などのため、昇温スピードは大きくできない。このため、とりあえず本研究においては20°Cから1,000°Cまでを4時間、1,000°Cから1,300°Cまでを140時間、1,300°Cから

1,420°Cまでを24時間かけて昇温した。

窒化に使用した炉は管状電気炉（シリコニット工業製DSPSH-30）であり、この炉に内径35mmの炉心管（日本化学陶業製KM質）を挿入した。シリコン成形体は、両端を切断した形のアルミナポート（日本化学陶業製SSA質）にのせて、炉の中央部に置いた。炉心管に外接した熱電対により、温度を指示させ、温度調節器を使用してその温度を上記スケジュールにのせた。

実験中は窒素ガス、または窒素と水素の混合ガスをポンベから炉心管内に送入しつづけた。炉心管内の圧力は、大気圧よりも1,000N/m²あるいは2,000N/m²だけつねに大きくなした。ガス流量は15mL/minあるいは40mL/minとした。

3 実験結果及び考察

3.1 新しい脱型方法

“film technique”をシリコン粉末の鉄込み成形に応用してみたところ、たしかに成形体とセッコウ型との直接の付着は完全に防止できた。しかしアルギン酸ソーダ半透膜とセッコウ型との付着がおこり、脱型にあたり相当の力を加えなければならなかった。このため脱型時に成形体の一部は破損した。破損率は約25%に達した。

本実験では脱型時の破損率を低下させるため、新しい方法を採用した。その第一はセッコウ型表面へのカリセッケンの塗布である。これは接触するセッコウ面の付着防止に効果があった。第二はアルギン酸ソーダ離型液へのセルローズ粉末の添加である。これはセッコウ表面に形成されるアルギン酸ソーダ半透膜の強化に効果があった。

3.1.1 カリセッケン液処理

セッコウ型に塗布するカリセッケンの濃度は0.2～3.2%としたが、0.4～1.6%の範囲が成績がよく、0.6～1.0%が最適であった。濃度が1.6%を越えると、セッコウ型の吸水能力がおとろえ、鉄込み時間が長くなつた。また0.4%以下では脱型時の破損率が増大した。なお付着防止能力を永続させるためには、2回鉄込むことにカリセッケン液を塗布しなおす必要があった。

3.1.2 半透膜強化処理

アルギン酸ソーダ半透膜の強化のため、セルローズ粉

末を、アルギン酸ソーダ 0.25% 溶液に対し、0.02~1.6% 添加した。添加率 0.2% 以上において効果があり、脱型時の破損率は 10% 以下に減少した。

この実験で、セルローズ粉末量が増大するにしたがい、半透膜と成形体との密着性がよくなつた。これが脱型時の破損率低下の原因と考えられる。ただし半透膜が乾燥によってもきれいにはがれないほどに密着するようになれば行きすぎであり、セルローズ添加量は過剰である。セルローズ粉末添加量の上限は実験的に決められ、約 0.8% であった。またセルローズ粉末の効果は、市販の 100~200 メッシュ、200~300 メッシュ、300 メッシュ以下の各銘柄ともほぼ同じであり、目的は十分に達せられた。

3.2 カリセッケン液処理と半透膜強化処理の併用

実際に鋳込み成形を行う場合、セッコウ型に対するカリセッケン液処理と、離型用半透膜の強化との併用が有利である。これにより脱型は単独の場合に比べ、さらに容易になり、細心の注意をはらはなくとも失敗がなくなった。また脱型に成功するセルローズ添加率の範囲が拡大し、3.1.2 の場合に 0.2~0.6% だったものが、0.05~0.6% になった。

3.3 新しい鋳込み操作

3.2 に述べたところから、実際の鋳込み手順は次のようになる。

まず水一水溶性高分子系媒液を用意した。配合は水 100 部に対し、アルギン酸ソーダ、ポリアクリル酸ソーダともに 0.25 部とした。この媒液の 30°C における粘度は約 0.18 Pa·s であったから、同じ温度の水の粘度の 200 倍以上である。この媒液 50 部に対し、シリコン粉末を 70 部添加しかきませたのち、脱泡のため水流ポンプの減圧下に 20 分間放置した。なおこのスラリーの pH は 8.5 であった。

次にセッコウ型の各パーツの表面に 0.8% カリセッケン液を数回塗布し、乾いてから組立て、ゴムのチューブで巻いてしめつけた。このセッコウ型に対し、セルローズ粉末を 0.2% 含有する、0.2% アルギン酸ソーダ溶液を流し込み、2 分間経過後、余分の液を排出し、セッコウ型内面にアルギン酸ソーダ—セルローズ粉末系の半透膜を形成させた。

脱泡処理を終えたシリコン粉末スラリーを上記のセッコウ型に流し込み約 20 分で鋳込みを終了した。鋳込み終了後 16~24 時間してから脱型し、シリコン粉末成形体を得た。得られたシリコン成形体は、アルギン酸ソーダ—セルローズ粉末系半透膜で被覆されていたが、乾燥によって半透膜は破れ、成形体からきれいにはがれた。

成形体の大きさは 50×20×4 mm または 70×40×4 mm であり、グリーン密度は約 1.35 Mg/m³ であった。

3.4 窒化

3.4.1 窒素ガスによる窒化

3.3 において得られた成形体を、窒素気流中で 1,420°C まで加熱した。加熱前または加熱の初期 (500°C 以下)において 500 mL/min の割合で窒素ガスを 30 分間流しつづけ、炉心管内の空気を窒素で置換した。実験中はガスの流量をチェックし、所定量に保った。炉温が 1,420°C になった時、電源を切ったが、ガスは炉温がほぼ室温になるまで流しつづけた。実験終了後、炉から試料をとりだしたところ、試料には白色の綿状の微粉体が一様に、あるいは塊状になって付着していた。

シリコンの窒化は周知のように次式により表わされる。



この反応は実際には窒素ガスやシリコン中の不純物のため、もっと複雑になるであろう⁹⁾。実験前後におけるサンプルの重量増加から計算される窒化率は、サンプルごとに異なり、また一般にガス入口に近いサンプルの窒化率は低く、他のサンプルの窒化率との差は 8~18% に達した。

炉心管内のガス圧力、流量の窒化率に与える影響は、他の条件の影響が大きかったため、検出できなかった。

窒化によるサンプルの体積増加はほとんどないから、窒化が進み重量が増加するにしたがってカサ比重が増大した。窒化後のカサ比重は最も大きいもので 1.95 で、窒化率は 87% 前後と計算された。

3.4.2 窒素と水素の混合ガスによる窒化

窒素含有率 95%、水素含有率 5% の混合ガス¹⁰⁾を用い、3.4.1 と同様に実験を行った。この場合も、窒化率はガス入口に近い位置のサンプルにおいて低かった。た

だし位置

も小さく

なおカサ

MN/m³

なお窒素

窒化後

見られた

なお窒

ュールの

4 ま

シリコ

記の結果

1) シ

ッコウ型

1)-1

い、成形

1)-2

利用し、

上記二

成形は極

なお、

であった。

2) 得

窒化した。

だし位置の差にもとづく窒化率の差は3.4.1の場合よりも小さく9~11%で、最高窒化率は98%に達した。なおカサ比重が2.2前後の場合、曲げ強さは150~200 MN/m²を示し、その最大値は247MN/m²に達した。なお窒素単独の場合も、窒素一水素混合ガスの場合も、窒化後のサンプルの断面には、未反応のシリコンが少量見られたが、裂け目などの欠点はなかった。

なお窒化率の安定化に対する水素含有率と昇温スケジュールの効果については続報にゆずる。

4 ま と め

シリコン粉末の鋳込み成形及び成形体の窒化を行い下記の結果を得た。

1) シリコン粉末の鋳込み成形において、成形体とセッコウ型との付着を防止する新しい方法を提案した。

1)-1 セッコウ型に対し、カリセッケン液処理を行い、成形体の離型を完全にした。

1)-2 アルギン酸ソーダーセローズ粉末系半透膜を利用し、成形体の保護に成功した。

上記二つの方法の併用により、シリコン粉末の鋳込み成形は極めて容易になった。

なお、鋳込み成形体のグリーン密度は約1.35Mg/m³であった。

2) 得られた成形体を窒素、窒素一水素混合気流中で窒化した。窒化率は水素を混合した場合においてやや高

く、最高値は約98%を示した。なお焼成後の成形体の曲げ強さは、カサ比重が2.2前後のサンプルにおいては約150~200 MN/m²であった。

謝 辞 この研究において、曲げ強さの測定には、当所第4部研究員玉利信幸氏のお手をわざらわした。ここに感謝の意を表わします。

参考文献

- 1) W. E. Hauth: *J. Phys. & Colloid Chem.*, 54, 142~156 (1950).
- 2) P. E. Renpes, B. C. Weber, and M. A. Schwartz: *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 37, 334 (1958).
- 3) W. D. Kingery: Editor "Ceramic Fabrication Processes" p. 46~47 (1958).
- 4) 素木洋一: [セラミック製造プロセス, I], 76, 技報堂 (1979).
- 5) 中村亦夫監集: [水溶性高分子], p.104~105, 化学工業社 (1981).
- 6) 中村亦夫監集: 同上 p. 304.
- 7) 関 八千穂: 特許出願中, 出願番号 57-078900
- 8) A. Atkinson, A. D. Evans: *J. Brit. Ceram. Soc.*, 72, 43 (1974).
- 9) 上垣内修己: 豊田中研 R & D レビュー, 12, 47~51 (1977).
- 10) A. G. Evans, R. W. Davidge: *J. Mater. Sci.*, 5, 314 (1970).
- 11) N. L. Parr and E. R. W. May: *Proc. Brit. Ceram. Soc.*, 7, 81 (1967).

(1982年6月30日受付)